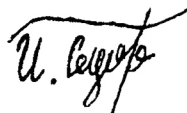


0-779494

На правах рукописи



СЕДОВ ИГОРЬ АЛЕКСЕЕВИЧ

**НОВЫЙ ПОДХОД К ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ ЭНЕРГИИ
ГИББСА ГИДРАТАЦИИ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ**

02.00.04 – Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань – 2009

Работа выполнена на кафедре физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Казанский государственный университет им. В.И. Ульянова-Ленина»

Научный руководитель:	доктор химических наук, профессор Соломонов Борис Николаевич
Официальные оппоненты:	доктор химических наук, профессор Маленков Георгий Георгиевич
	доктор химических наук, профессор Зуев Юрий Федорович
Ведущая организация:	Учреждение Российской академии наук Институт химической физики им.Н.Н. Семенова РАН

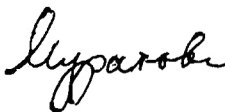
Защита диссертации состоится «2» декабря 2009 года в 14 час. 30 мин. на заседании диссертационного совета Д 022.005.01 при Учреждении Российской академии наук Институте органической и физической химии им. А.Е.Арбузова Казанского научного центра РАН по адресу: 420088, г. Казань, ул. Арбузова, 8, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Учреждения Российской академии наук Института органической и физической химии им. А.Е.Арбузова Казанского научного центра РАН.

Отзывы на автореферат просим присылать по адресу: 420088, г. Казань, ул. Арбузова, 8, Учреждение Российской академии наук Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова Казанского научного центра РАН.

Автореферат разослан «30» октября 2009 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук



Р.Г. Муратова

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000620974

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Энергия Гиббса сольватации является важнейшей характеристикой термодинамического состояния растворенных молекул, определяющей влияние растворителя на реакционную способность веществ. В результате десятилетий совершенствования экспериментальных методов к настоящему времени накоплен значительный объем данных о термодинамике сольватации в различных системах растворенное вещество – растворитель. На основе этих данных разрабатываются эмпирические методы и модели, позволяющие априорно рассчитывать энергию Гиббса сольватации и связанные с ней величины (предельный коэффициент активности, коэффициент Оствальда, константу Генри), а также растворимость и диаграммы равновесий жидкость-пар и жидкость-жидкость. Это дает возможность прогнозировать реакционную способность веществ в различных средах, вести поиск веществ с заданными сольватационными свойствами, разрабатывать эффективные процессы разделения смесей. Кроме того, анализируя величины термодинамических функций с помощью различных моделей сольватации, можно получить интересную дополнительную информацию о межмолекулярных взаимодействиях в растворе, недоступную для прямого экспериментального определения, например, данные об энергиях отдельных типов взаимодействий.

Среди всех растворителей особое место, без сомнения, занимает вода, которая является основой жизни и самым распространенным веществом на Земле, а также обладает множеством необычных термодинамических свойств. Резкие отличия в поведении водных растворов от неводных, в частности, проявления гидрофобного эффекта при растворении неполярных соединений и гидрофобные взаимодействия между неполярными фрагментами молекул в водном растворе, служат предметом пристального внимания многих ученых на протяжении уже более чем пятидесяти лет. За это время представления о природе гидрофобного эффекта претерпели существенные изменения, однако до сих пор этот феномен нельзя считать полностью исследованным и объясненным.

Попытки применения модельных представлений к водным растворам также ведутся давно и весьма активно. Существующие модели позволяют предсказывать энергии Гиббса гидратации и коэффициенты межфазного распределения потенциально биологически активных молекул, тесно связанные с их фармакодинамическими и токсикологическими свойствами. Однако успешные предсказательные методы обычно не дают возможности изучить механизм процесса гидратации и понять микроскопическую природу явлений, приводящих к наблюдаемому поведению водных растворов, в основном из-за их сугубо эмпирического характера. Поэтому получение информации о межмолекулярных взаимодействиях в водном растворе на основе термодинамических, а равным образом и любых других экспериментальных данных с помощью модельных представлений является актуальной задачей современной физической химии.

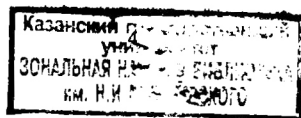
В связи с вышесказанным, актуальным представляются изучение термодинамики гидрофобного эффекта и влияния на нее структуры растворенных молекул, термодинамики образования водородных связей между растворенными веществами и водой, а также анализ факторов, определяющих отличия воды от других растворителей.

Целью работы стало создание подхода, применимого для широкого круга растворенных веществ-неэлектролитов и позволяющего, исходя из экспериментальных значений термодинамических функций (прежде всего – энергии Гиббса) гидратации, количественно охарактеризовать проявления гидрофобного эффекта и определять энергии водородных связей растворенного вещества с водой, если такие образуются. При этом была поставлена более общая задача: определение вклада процесса водородного связывания (специфических взаимодействий) растворенного вещества с растворителем в энергию Гиббса сольватации для произвольных растворителя и растворенного вещества. Для этого было необходимо разработать новый эмпирический метод, позволяющий с достаточной точностью рассчитывать энергии Гиббса неспецифической сольватации для максимального числа различных систем растворитель – растворенное вещество, в которых водородные связи между молекулами растворителя и растворенного вещества не образуются или их энергия пренебрежимо мала.

Научная новизна и значимость. До настоящего времени не существовало общих экспериментальных, эмпирических или неэмпирических методов определения энергии Гиббса водородных связей растворенного вещества с растворителем, а равным образом и общих методов расчета энергии Гиббса неспецифической сольватации. Энергии Гиббса образования водородных связей с водой в жидкой воде из-за ряда сложностей вообще не определялись экспериментально.

В работе выведены новые эмпирические уравнения, позволившие рассчитать значения энергий Гиббса неспецифической сольватации для более чем 1000 различных систем растворенное вещество – неассоциированный растворитель, со стандартным отклонением от экспериментальных значений $1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Применяя эти уравнения к системам, в которых имеют место специфические взаимодействия между растворенным веществом и растворителем, можно рассчитывать величины энергий Гиббса этих взаимодействий вне зависимости от состава образующихся комплексов, исходя из экспериментального значения энергии Гиббса сольватации. В работе определены энергии Гиббса образования водородных связей ряда протонодоноров в протоноакцепторных растворителях. Показано, что неспецифические взаимодействия с растворителем оказывают лишь небольшое влияние на величину энергии Гиббса водородной связи.

Найдено, что отличия значений энергий Гиббса гидратации от энергий Гиббса сольватации в других растворителях в рамках предложенной модели можно выразить в виде дополнительного аддитивного вклада в энергию Гиббса гидратации, величина которого линейно зависит от характеристического молекулярного объема растворенного вещества. Эта зависимость выполняется для большого числа малополярных соединений, отличающихся друг от друга по своей структуре и свойствам, в том числе наличием определенных функциональных групп, объемом молекулы, разветвленностью углеродного скелета. На основе полученных результатов сделаны выводы о причинах возникновения гидрофобного эффекта. Доказано, что вышеупомянутый вклад в энергию Гиббса связан с более высокими затратами на образование полости в воде по сравнению с другими растворителями. Показано, что во многих ассоциированных растворителях имеют место сольвофобные эффекты, по своим проявлениям схожие с гидрофобным эффектом в воде, но значительно более слабые. Вклад этих эффектов в энергии Гиббса сольватации тоже подчиняется линейным зависимостям от молекулярного объема.



Впервые определены энергии Гиббса специфических взаимодействий различных соединений в водных растворах, рассмотрена зависимость этих величин от структуры соединения. Обнаружено, что в комплексах с ассоциатами воды, образующимися в водных растворах, происходит значительное упрочнение водородной связи по сравнению с комплексами состава 1:1.

Результаты работы имеют фундаментальное значение для исследований межмолекулярных взаимодействий в растворах, понимания природы гидрофобного и сольвофобных эффектов. Предложенный метод расчета энергий Гиббса специфических взаимодействий может быть использован для изучения водородных связей в самых разных системах. Кроме того, во многих случаях выведенные уравнения позволяют с хорошей точностью рассчитывать значения энергий Гиббса сольватации, если ее экспериментальное значение неизвестно.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты 06-03-32734-а, 09-03-00751-а).

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на 20-й международной конференции по химической термодинамике (Варшава, 2008), XVII, XVI и XV международных конференциях по химической термодинамике в России (Казань, 2009, Суздаль, 2007 и Москва, 2005), международном научном семинаре "Молекулярная самоорганизация на микро-, нано- и макроуровне" (Киев, 2008), XVII международной конференции "Горизонты в исследовании водородных связей" (Санкт-Петербург, 2007), XIII симпозиуме по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул (Санкт-Петербург, 2006), XVI Менделеевской конференции молодых ученых (Уфа, 2006), а также на научных конференциях Казанского государственного университета.

Публикации. По результатам работы опубликованы 7 статей в реферируемых научных журналах, из них 4 статьи в международных, 3 – в центральных российских изданиях, а также тезисы и материалы 16 докладов на международных, всероссийских и региональных конференциях.

Структура диссертации. Диссертация содержит введение, литературный обзор, экспериментально-практическую часть, результаты и обсуждение, выводы, список литературы и приложение. Работа изложена на 250 страницах (из них 65 страниц – приложения), содержит 26 рисунков и 14 таблиц. Список литературы включает 224 источника.

В литературном обзоре диссертации рассмотрено и проанализировано современное состояние исследований термодинамики гидратации, гидрофобного эффекта и образования водородных связей в водных растворах. Обсуждены существующие модели сольватации и возможности их применения для анализа экспериментальных термодинамических данных. Рассмотрены имеющиеся способы определения термодинамических функций специфических взаимодействий растворенного вещества с растворителем.

Экспериментально-практическая часть содержит описание созданной автором и использовавшейся для разработки уравнений и прочих расчетов базы данных литературных значений энергий Гиббса сольватации, а также методику проведенных для ряда систем экспериментальных измерений энергии Гиббса сольватации.

Раздел "Результаты и обсуждение" содержит изложение и обсуждение всех результатов, полученных в работе.

В приложении приведены литературные значения энергий Гиббса сольватации, использованные в работе.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Новый подход к анализу энергии Гиббса гидратации неэлектролитов, предложенный в работе, основан на представлении величины $\Delta_{\text{гидр}} G^A$ в виде суммы энергий Гиббса неспецифической гидратации $\Delta_{\text{гидр(несп)}} G^A$, гидрофобного эффекта $\Delta_{\text{г.ф.}} G^A$ и, если таковые имеются, специфических взаимодействий (водородного связывания) $\Delta_{\text{вз(сн)}} G^{A\text{H}_2\text{O}}$ растворенного вещества с водой:

$$\Delta_{\text{гидр}} G^A = \Delta_{\text{гидр(несп)}} G^A + \Delta_{\text{г.ф.}} G^A + \Delta_{\text{вз(сн)}} G^{A\text{H}_2\text{O}}.$$

Полученные в работе уравнения позволяют, исходя из экспериментального значения энергии Гиббса гидратации вещества А, определить величину каждого из этих вкладов. Как уже говорилось выше, для разработки таких уравнений была необходима общая модель, дающая возможность определять энергии Гиббса неспецифической сольватации и водородного связывания с растворителем в неводных средах.

Метод расчета энергий Гиббса неспецифической сольватации. Термодинамические функции сольватации вещества А в растворителе S $\Delta_{\text{сольв}} f^{A/S}$ (энергия Гиббса, энтальпия и другие) могут быть представлены в виде суммы термодинамических функций неспецифической сольватации $\Delta_{\text{сольв(несп)}} f^{A/S}$ и специфических взаимодействий $\Delta_{\text{вз(сн)}} f^{A/S}$. Величина $\Delta_{\text{сольв(несп)}} f^{A/S}$ соответствует переходу вещества из газовой фазы в раствор без образования водородных связей или других донорно-акцепторных комплексов с растворителем. Величина $\Delta_{\text{вз(сн)}} f^{A/S}$ представляет собой изменение термодинамической функции при связывании растворенного вещества с растворителем. Если возможно существование нескольких видов ассоциатов, $\Delta_{\text{вз(сн)}} f^{A/S}$ будет являться величиной, усредненной по всем структурам, а в случае ассоциированных растворителей при образовании связей А-S может также происходить реорганизация ассоциатов растворителя. Энергия Гиббса специфических взаимодействий связана с отношением общей концентрации растворенного вещества $[A]_{\Sigma}$ к концентрации его не связанной с растворителем формы $[A]_{\text{своб}}$: $\Delta_{\text{вз(сн)}} G^{A/S} = -RT \ln \frac{[A]_{\Sigma}}{[A]_{\text{своб}}} \quad (1).$

Экспериментальное определение термодинамических функций образования водородной связи с растворителем в среде чистого растворителя представляет значительные трудности даже в том случае, если образуются только комплексы состава 1:1. Поэтому наиболее эффективным представляется использование эмпирических уравнений для расчета энергий Гиббса неспецифической сольватации:

$$\Delta_{\text{вз(сн)}} f^{A/S} = \Delta_{\text{сольв}} f^{A/S} (\text{эксп. величина}) - \Delta_{\text{сольв(несп)}} f^{A/S} (\text{расчетное значение}) \quad (2).$$

В работе рассматриваются термодинамические функции при $T = 298\text{K}$, $p = 1$ бар. Ограничением, накладываемым на изучаемые растворенные соединения, является отсутствие прочных внутримолекулярных водородных связей, поведение которых в различных растворителях требует отдельного детального исследования. Для тех веществ, которые в определенной степени способны к электролитической

диссоциации в воде (например, аминов), значения термодинамических функций относятся к незаряженной форме. Стандартным состоянием для растворов является гипотетический раствор с единичной мольной долей растворенного вещества.

Панее (Solomonov et al., J.Phys.Org.Chem., 2005, 18, 49) уже было предложено общее эмпирическое уравнение для расчета $\Delta_{\text{сольв(несп)}} H^{A/S}$. Для создания уравнения для расчета энергий Гиббса неспецифической сольватации было необходимо проанализировать большое количество экспериментальных данных. С этой целью автором была создана база данных, содержащая литературные значения энергий Гиббса сольватации для более чем 5500 различных пар растворитель – растворенное вещество, а также ряд запросов и программных модулей, позволяющих автоматизировать обработку и анализ этих данных.

На первом этапе работы рассматривались те системы, где водородные связи между растворителем и растворенным веществом отсутствуют или их энергия пренебрежимо мала, а растворитель не подвержен самоассоциации. В этом случае $\Delta_{\text{сольв}} G^{A/S} = \Delta_{\text{сольв(несп)}} G^{A/S}$. Уравнения, связывающие $\Delta_{\text{сольв(несп)}} G^{A/S}$ с параметрами растворенного вещества и растворителя, были получены двумя различными путями.

Первый способ вывода основан на модельных представлениях о сольватации как о последовательных процессах образования полости в растворителе и помещения в эту полость молекулы растворенного вещества. При этом оказывается, что как энергия Гиббса образования полости, так и энергия Гиббса неспецифических взаимодействий растворителя с растворенным веществом с достаточной точностью описываются одним параметром растворителя, причем энергия образования полости должна зависеть от второй степени этого параметра, а взаимодействий с растворенным веществом – от первой. Такой параметр может быть найден из экспериментальных данных об энергиях Гиббса сольватации алканов, которые, как считается, имеют приблизительно одинаковую энергию межмолекулярных взаимодействий с разными растворителями. Введенный нами параметр обозначается δg^s и определяется с помощью уравнения:

$$\delta g^s = \frac{\Delta_{\text{сольв}} G^{C_8H_{18}/S} - \Delta_{\text{сольв}} G^{C_8H_{18}/C_{16}H_{34}}}{V_x^{C_8H_{18}}} \quad (3)$$

Здесь C_8H_{18} – н-октан, выбранный как стандартный алкан, для которого известны экспериментальные значения энергий Гиббса сольватации в большом числе растворителей. Параметр V_x (Abraham and McGowan, Chromatographia, 1987, 23, 243) является мерой молекулярного объема веществ, который рассчитывается путем сложения атомных вкладов и линейно коррелирует с Ван-дер-Ваальсовыми объемами молекул. Выбор этого параметра в качестве меры объема молекул в настоящей работе обусловлен простотой в расчете и хорошими результатами при его использовании в QSPR-подходах к предсказанию различных свойств растворов, описанных в литературе.

Согласно предложенной модели, энергии Гиббса неспецифической сольватации в неассоциированных растворителях описываются тремя параметрами растворенного вещества А, один из которых – характеристический молекулярный объем V_x^A , от которого зависит энергия Гиббса образования полости. В качестве двух других параметров могут быть взяты энергии Гиббса сольватации вещества А в двух стандартных растворителях (S_1 и S_2), при условии, что они не способны к

специфическим взаимодействиям с А или энергия таковых пренебрежимо мала. Выражение для $\Delta_{\text{сольв(несп)}} G^{A/S}$ выглядит следующим образом:

$$\Delta_{\text{сольв(несп)}} G^{A/S} = \Delta_{\text{сольв(несп)}} G^{A/S_2} + V_x^A \cdot (\delta g^S - \delta g^{S_2}) + \\ + \frac{\sqrt{\delta g^S} - \sqrt{\delta g^{S_2}}}{\sqrt{\delta g^{S_1}} - \sqrt{\delta g^{S_2}}} (\Delta_{\text{сольв(несп)}} G^{A/S_1} - \Delta_{\text{сольв(несп)}} G^{A/S_2} - V_x^A \cdot (\delta g^{S_1} - \delta g^{S_2})) \quad (4)$$

Стандартные растворители S_1 и S_2 должны обладать по возможности максимальной разницей в значениях параметра δg^S , поскольку это снижает влияние экспериментальных погрешностей. В качестве S_2 нами всегда использовался н-гексадекан ($\delta g^S = 0$), в котором энергии Гиббса сольватации измерены для большого числа веществ и применялись как дескрипторы в уравнениях LSER.

При проверке уравнения (4) на наборе из ~1000 систем А-С без специфических взаимодействий, составленных из 65 различных растворителей и более 80 растворенных веществ, наибольшая точность была достигнута при использовании диметилсульфоксида (ДМСО) со значением $\delta g^S = 10,11 \cdot 10^{-2}$ кДж·см⁻³ в качестве стандартного растворителя S_1 (рисунок 1). Среднеквадратичное отклонение рассчитанных значений $\Delta_{\text{сольв}} G^{A/S}$ от экспериментальных данных в этом случае составило $\sigma = 0,85$ кДж·моль⁻¹ (950 точек). Несколько худшая точность достигнута при использовании бензола с $\delta g^S = 1,66 \cdot 10^{-2}$ кДж·см⁻³: $\sigma = 1,0$ кДж·моль⁻¹ (1365 точек). Преимуществом бензола по сравнению с ДМСО является его значительно более низкая протонакцепторная способность, что позволяет расширить круг веществ А, для которых можно проводить расчет по уравнению (4), а также большее число измеренных значений $\Delta_{\text{сольв}} G$. Однако с сильными протонодонорами, например, спиртами, бензол образует комплексы, энергией которых нельзя пренебречь. В этих случаях в качестве S_1 можно использовать тетрахлорметан ($\delta g^S = 0,79 \cdot 10^{-2}$ кДж·см⁻³), однако точность расчетов при этом оказывается значительно ниже: $\sigma = 2,1$ кДж·моль⁻¹ (1365 точек).

Другой путь вывода уравнения для расчета $\Delta_{\text{сольв(несп)}} G^{A/S}$ заключается в рассмотрении корреляций энергии Гиббса сольватации с параметром растворителя δg^S для различных растворенных веществ. При этом можно увидеть, что для веществ, относящихся к разным классам органических соединений, с хорошей точностью выполняются соотношения вида:

$$\Delta_{\text{сольв(несп)}} G^{A/S} = V_x^A \delta g^S + p^A \sqrt{\delta g^S} + q^A, \quad (5)$$

где параметры растворенного вещества p^A и q^A можно найти с помощью линейной регрессии. Среднеквадратичные отклонения таких корреляций в большинстве случаев не превышают 1 кДж·моль⁻¹.

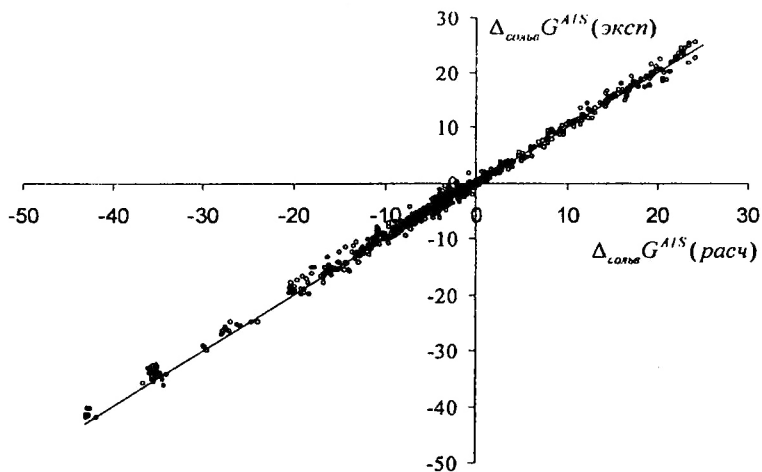


Рисунок 1. Сопоставление экспериментальных и рассчитанных значений энергий Гиббса сольватации в 950 системах без специфических взаимодействий (кДж·моль⁻¹, 298 К). Прямая соответствует уравнению $y=x$.

Можно показать, что уравнения (4) и (5) вытекают друг из друга и со строго математической точки зрения являются равносильными. Уравнение (4) позволяет обойтись минимальным числом данных о растворенном веществе. При наличии большого числа известных экспериментальных значений энергий Гиббса сольватации какого-либо вещества в разных растворителях использование регрессионных параметров уравнение (5) дает, вообще говоря, большую точность при расчете. Оба уравнения позволяют предсказывать энергии Гиббса сольватации в системах без специфических взаимодействий с точностью, сравнимой с лучшими из существующих эмпирических методов (LSER, UNIFAC и другие).

Определение энергии Гиббса специфических взаимодействий с растворителем. Вышеописанные уравнения можно использовать и для расчета энергии Гиббса неспецифической сольватации в системах с водородными связями между растворителем и растворенным веществом. Это дает возможность определять изменение энергии Гиббса в процессе водородного связывания вне зависимости от стехиометрии и числа образующихся комплексов (уравнение (2)).

Рассмотрим самый простой случай, когда протонодонор с одним донорным центром растворен в протоноакцепторном растворителе. Тогда вклад энергии Гиббса специфических взаимодействий в энергию Гиббса сольватации возникает только в результате образования комплексов А-С состава 1:1. Нами были рассчитаны величины $\Delta_{\text{сольв}} G^{AIS}$ для более чем 120 таких систем. Эти величины с учетом поправки на степень закомплексованности вещества А сравнивались с энергиями Гиббса образования комплекса А-С в инертном растворителе (тетрахлорметане), которые могут быть определены спектроскопическими методами либо рассчитаны с

помощью эмпирических уравнений. Было обнаружено, что неспецифические межмолекулярные взаимодействия даже в наиболее полярных средах не оказывают серьезного влияния на энергии Гиббса образования водородносвязанных комплексов. Данный результат подтверждает мнение о том, что влияние растворителя на константы равновесия и скорости простых реакций, не сопровождающихся значительными структурными перегруппировками, определяется изменением энергии Гиббса специфических взаимодействий с растворителем в ходе реакции или ее лимитирующей стадией, соответственно. Это, в свою очередь, подчеркивает важность возможности расчета $\Delta_{\text{вз(ср)}} G^{A/S}$ с помощью предложенного метода в тех случаях, когда состав комплексов с растворителем отличается от эквимольного.

Поведение растворов в воде и ассоциированных растворителях. Гидрофобный и сольвофобные эффекты. С помощью выведенных уравнений удастся с хорошей точностью описать поведение растворов в неассоциированных растворителях. Однако при попытке проведения расчета для водных и спиртовых растворов неполярных соединений хорошее соответствие экспериментальным значениям достигается лишь в случае растворов алканов, что является тривиальным результатом, так как параметр растворителя рассчитывается на основе значения энергии Гиббса сольватации октана. Для остальных веществ, например, ароматических углеводородов, отклонения достигают больших величин (для антрацена 11 кДж·моль⁻¹ в воде, 7,5 кДж·моль⁻¹ в метаноле).

Следует отметить, что значения энергий Гиббса и энтальпий гидратации плохо согласуются и с рядом других корреляций со свойствами растворителя или растворенного вещества. Отклонения от соотношений, носящих более или менее общий характер для множества различных растворителей и растворенных веществ, рассматриваются как проявления гидрофобного эффекта в случае воды и сольвофобных эффектов в случае прочих ассоциированных растворителей.

Одним из наиболее общих экстратермодинамических соотношений является изоравновесная (компенсационная) зависимость между энергией Гиббса и энтальпией сольватации. Эту зависимость с достаточной точностью можно считать линейной для растворов различных неполярных соединений в различных неассоциированных растворителях. В водных растворах наблюдаются резкие отклонения от линейности. Аналогичные отклонения характерны и для других растворителей, в которых проявляются сольвофобные эффекты: полиолов (глицерин, этиленгликоль), формамида. Значительно меньше, но тоже ощутимо отклоняются от прямой и растворы в алифатических одноатомных спиртах. Например, энергии Гиббса сольватации гексана в 25 неассоциированных растворителях описывается (рисунок 2) прямой со среднеквадратичным отклонением 0,8 кДж·моль⁻¹. Отклонения энергии Гиббса сольватации в одноатомных спиртах составляют 3-5 кДж·моль⁻¹, в формамиде 13,5 кДж·моль⁻¹, в глицерине 19 кДж·моль⁻¹, а в воде 32,5 кДж·моль⁻¹.

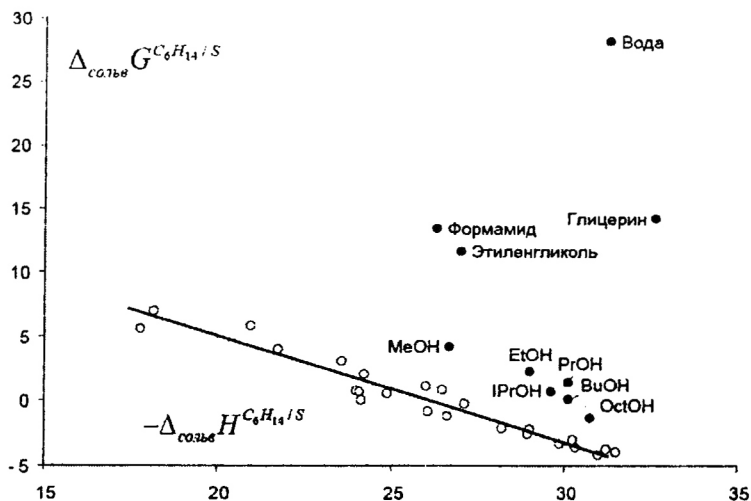


Рисунок 2. Соотношение между энергией Гиббса и энтальпией сольватации гексана в различных растворителях (кДж·моль⁻¹, 298 К). Незакрашенные точки соответствуют различным неассоциированным растворителям.

За меру сольвофобных эффектов можно принять отклонения термодинамических функций сольватации в ассоциированных растворителях от корреляции с каким-либо параметром, отражающим неспецифические взаимодействия растворителя с растворенным веществом. Это означает, что для ассоциированных растворителей S:

$$\Delta_{\text{сольв}} f^{A/S} = \Delta_{\text{сольв(несп)}} f^{A/S} + \Delta_{\text{с.з.}} f^{A/S}, \quad (6)$$

где под $\Delta_{\text{сольв(несп)}} f^{A/S}$ подразумевается величина, соответствующая выбранной корреляции. Например, значения энергий Гиббса и энтальпий сольвофобных эффектов для неполярных соединений можно определить, исходя из корреляций с акцепторным числом растворителя, модифицированным параметром Гильдебранда или параметром полярности π^* , причем полученные разными способами значения для одного вещества согласуются между собой. Величины $\Delta_{\text{сольв(несп)}} f^{A/S}$ при этом оказываются соответствующими изоравновесной зависимости, т.е. отклонения от нес определяются энтальпией и энергией Гиббса сольвофобных эффектов.

Нами было найдено, что в одноатомных спиртах сольвофобный эффект слабо влияет на энтальпию сольватации, а потому отклонения от изоравновесной зависимости для спиртовых растворов можно считать в основном обусловленными вкладом $\Delta_{\text{с.з.}} G$ в энергии Гиббса сольватации. Эти отклонения положительны по знаку и соответствуют пониженной растворимости неполярных веществ. В водных же растворах гидрофобный эффект оказывает сильное влияние как на энергию Гиббса, так и на энтальпию сольватации.

Анализ термодинамических функций гидратации. Как следует из сказанного выше, термодинамические функции гидратации неполярных соединений, не образующих водородных связей с водой, могут быть представлены как сумма двух вкладов:

$$\Delta_{\text{гидр}} f^A = \Delta_{\text{гидр(несп)}} f^A + \Delta_{z,z.} f^A. \quad (7)$$

Для тех веществ А, которые образуют водородные связи с водой, появляется дополнительный вклад – энергия специфических взаимодействий:

$$\Delta_{\text{гидр}} f^A = \Delta_{\text{гидр(несп)}} f^A + \Delta_{z,z.} f^A + \Delta_{\text{вз(сп)}} f^{A/H_2O}. \quad (8)$$

Определение и поиск связей со структурой соединения А для каждого из вкладов в энергию Гиббса гидратации составляет основную задачу нашего анализа.

Хотя вычисление отклонений от корреляций может служить способом определения вкладов гидрофобного эффекта в термодинамические функции гидратации, для этого требуется большое количество экспериментальных данных, а результат сильно подвержен влиянию случайных и систематических ошибок. Корреляции с вышеупомянутыми параметрами выполняются далеко не для всех растворенных веществ и растворителей. В то же время, предложенные нами уравнения для расчета энергий Гиббса неспецифической сольватации справедливы для очень большого числа систем. Расчет $\Delta_{\text{сольв(несп)}} G^{A/IS}$ с помощью уравнения (4) требует знания минимального числа экспериментальных величин. Применение этого уравнения вместе с уравнением (7) является универсальным способом определения значений $\Delta_{z,z.} G^A$ (при условии отсутствия водородных связей растворенного вещества с водой). Аналогичным образом ранее предложенное (Solomonov et al., J.Phys.Org.Chem., 2005, 18, 49) уравнение для расчета энтальпий неспецифической сольватации можно применять для вычисления значений $\Delta_{z,z.} H^A$.

Поскольку энергия Гиббса гидратации октана содержит вклад гидрофобного эффекта, при определении параметра δg^S воды с помощью уравнения (3) необходимо использовать величину $\Delta_{\text{гидр(несп)}} G$, а не $\Delta_{\text{гидр}} G$ октана. Было получено значение $\delta g^{H_2O} = 5,75 \cdot 10^{-2}$ кДж·см⁻³. Для нахождения значений $\Delta_{z,z.} G^A$ для различных неполярных молекул по уравнению (7) энергии Гиббса неспецифической гидратации рассчитывались с помощью уравнения (4) с использованием стандартного растворителя ДМСО.

В то время как энергии Гиббса гидратации определены для огромного числа соединений, энергии Гиббса сольватации в других растворителях для этих же соединений во многих случаях никогда не измерялись. Поэтому необходимые для расчетов по уравнению (4) и отсутствующие в литературе значения энергий Гиббса сольватации в стандартных растворителях были измерены экспериментально методом газохроматографического анализа равновесного пара над исследуемым раствором. Погрешность измерений не превышала 0,3 кДж·моль⁻¹. Всего было получено около 40 новых экспериментальных значений $\Delta_{\text{сольв}} G^{A/IS}$ (таблица 1).

Таблица 1. Экспериментальные значения предельных коэффициентов активности и энергий Гиббса растворения и сольватации (кДж·моль⁻¹, 298 К)

Вещество (A)	Растворитель (S)	$\gamma_{\infty}^{A/S}$	$\Delta_p G^{A/S}$	$\Delta_{\text{сольв}} G^{A/S}$
1,2-дихлорпропан	ДМСО	2,00	1,7	-4,8
1,3-дихлорпропан	ДМСО	1,80	1,5	-7,8
1,5-гексадиен	ДМСО	11,4	6,0	3,0
1-гексин	ДМСО	4,10	3,5	-0,8
1-гептин	ДМСО	6,70	4,7	-1,9
1-октин	ДМСО	10,1	5,7	-4,2
2,2,4-триметилпентан	ДМСО	115	11,7	5,1
2,6-диметилпиридин	ДМСО	3,48	3,1	-9,0
2-нонанон	ДМСО	11,3	6,0	-11,6
2-пентанон	ДМСО	3,85	3,3	-4,2
4-изопропилтолуол	ДМСО	15,8	6,8	-8,6
4-метилпентанон-2	ДМСО	4,85	3,9	-5,1
4-метилпиридин	ДМСО	2,33	2,1	-10,0
Ацетонитрил	ДМСО	1,01	0,0	-5,3
Ацетофенон	ДМСО	2,94	2,7	-16,0
Бензальдегид	ДМСО	1,78	1,4	-14,4
Бромтрихлорметан	ДМСО	2,00	1,7	-5,6
Бутанон	ДМСО	2,53	2,3	-2,9
n-Бутиламин	ДМСО	3,52	3,1	-2,1
n-Гексиламин	ДМСО	6,17	4,5	-6,5
Ди-n-пропиламин	ДМСО	14,9	6,7	-2,3
Диэтиламин	ДМСО	4,97	4,0	1,1
ДМФА	ДМСО	1,19	0,4	-12,6
Метилацетат	ДМСО	2,23	2,0	-1,1
Метилбензоат	ДМСО	3,30	3,0	-15,8
Метилциклогексан	ДМСО	49,7	9,7	2,8
Метилциклопентан	ДМСО	30,0	8,4	4,2
Пентилацетат	ДМСО	9,05	5,5	-7,8
Пиперидин	ДМСО	4,34	3,6	-4,2
Пиперидин	Гексадекан	1,27	0,6	-7,2
Пиридин	ДМСО	1,50	1,0	-7,9
Тетрахлорэтен	ДМСО	10,7	5,9	-3,3
Триэтиламин	ДМСО	32,1	8,6	2,2
Циклогексанон	ДМСО	2,37	2,1	-10,6
Циклогексен	ДМСО	14,8	6,7	1,4
Циклогексиламин	ДМСО	3,63	3,2	-7,5
Циклогептатриен	ДМСО	5,20	4,1	-4,5
Циклопентен	ДМСО	7,10	4,9	3,2
Этилфениловый эфир	ДМСО	4,02	3,4	-11,9

Рассчитанные значения энергий Гиббса гидрофобного эффекта приведены в таблице 2 вместе с данными, использованными при расчете.

Таблица 2. Энергии Гиббса (кДж·моль⁻¹, 298 К) гидрофобного эффекта для соединений, не образующих водородных связей с водой, и данные, использованные при их расчете

№	Растворенное вещество (А)	V_x^A	$\Delta_{\text{сильн}} G^{II/D/KO}$	$\Delta_{\text{сильн}} G^{A/C, \text{сильн}}$	$\Delta_{\text{сильн}} G^A$	$\Delta_{\text{сильн}} G^A$
1	2	3	4	5	6	7
1	Гелий	0,0680	25,9	20,9	29,4	4,8
2	Неон	0,0850	25,3	20,0	29,1	5,2
3	Аргон	0,1900	21,8	14,9	26,3	6,6
4	Криптон	0,2460	19,1	12,2	24,8	7,8
5	Ксенон	0,3290	15,8	8,8	23,4	9,9
6	Водород	0,1086	23,5	17,8	27,7	5,8
7	Азот	0,2222	23,3	16,6	28,2	7,0
8	Кислород	0,1830	21,7	15,1	26,5	6,8
9	Метан	0,2495	19,3	12,8	26,2	9,0
10	Этан	0,3904	14,8	8,2	25,5	13,1
11	Пропан	0,5313	13,0	5,0	26,1	16,1
12	Бутан	0,6722	10,3	1,8	26,6	19,6
13	Пентан	0,8131	9,2	-1,3	27,6	22,5
14	Гексан	0,9540	7,0	-4,2	28,3	25,8
15	Гептан	1,0949	4,9	-7,1	29,1	29,1
16	Октан	1,2358	2,5	-10,0	29,9	32,8
17	Нонан	1,3767	1,2	-12,9	31,0	35,8
18	Декан	1,5176	-0,4	-15,7	31,1	38,1
19	2-метилпропан	0,6722	12,3	3,0	27,6	18,9
20	2-метилпентан	0,9540	7,0	-3,3	28,4	25,7
21	2,4-диметилпентан	1,0949	5,7	-5,0	29,8	28,7
22	2,2,4-триметилпентан	1,2358	5,1	-6,7	30,5	30,6
23	2,3,4-триметилпентан	1,2358	3,6	-8,9	28,6	30,4
24	Циклогексан	0,8454	4,4	-5,9	23,0	22,8
25	Метилциклопентан	0,8454	4,2	-5,1	24,6	24,2
26	Метилциклогексан	0,9863	2,8	-8,0	25,0	26,8
27	1-гексен	0,9110	5,8	-3,7	24,5	22,8
28	1-гексин	0,8680	-0,8	-3,3	19,1	22,1
29	1-гептин	1,0089	-1,9	-6,1	20,4	25,2
30	1-октин	1,1498	-4,2	-9,1	20,9	28,4
31	Циклопентен	0,6615	3,2	-2,7	20,2	19,7
32	2-метил-1,3-бутадиен	0,7271	4,6	-1,0	20,7	18,9
33	Циклогексен	0,8024	1,4	-6,2	19,4	21,4
34	Бензол	0,7164	-2,3	-4,9	14,3	18,6
35	Толуол	0,8573	-4,4	-8,0	14,2	21,1

1	2	3	4	5	6	7
36	Этилбензол	0,9982	-5,6	-10,6	14,6	23,3
37	4-изопропилтолуол	1,2800	-8,6	-15,2	17,1	29,7
38	Нафталин	1,0854	-16,8	-18,4	8,0	27,3
39	Дифенил	1,3242	-22,4	-23,3	6,8	31,9
40	Антрацен	1,4544	-31,6	-32,2	0,6	35,1
41	Фенантрин	1,4544	-31,9	-32,5	1,9	36,7
42	Аценафтен	1,2586	-23,1	-25,9	4,4	30,6
43	Пирен	1,5846	-38,6	-39,4	-2,1	39,7
44	Циклогептатриен	0,8573	-4,5	-8,6	13,7	20,8
45	Иодметан	0,5077	1,4	-1,0	14,2	14,3
46	Дихлорметан	0,4943	-2,7	-0,5	12,4	15,5
47	Тетрахлорметан	0,7391	-0,9	-5,1	18,2	21,5
48	Бромтрихлорметан	0,7917	-5,6	-7,7	14,0	21,6
49	1-иодпропан	0,7895	-3,0	-6,9	15,7	21,1
50	2-хлорпропан	0,6537	2,2	-0,2	16,9	16,5
51	1-хлорбутан	0,7946	-0,4	-4,5	17,2	20,1
52	1-бромбутан	0,8472	-3,1	-6,7	16,2	21,8
53	1,3-дихлорпропан	0,7761	-7,8	-6,7	10,0	18,9
54	1,2-дихлорпропан	0,7761	-4,8	-5,3	12,6	19,0
55	(Е)-1,2-дихлорэтен	0,5922	-1,8	-2,0	14,6	17,6
56	(Z)-1,2-дихлорэтен	0,5922	-3,4	-2,9	13,0	17,4
57	Тетрахлорэтен	0,8370	-3,3	-9,5	16,8	23,2
58	Фторбензол	0,7341	-3,7	-4,9	14,5	19,9
59	Хлорбензол	0,8388	-7,1	-9,9	13,2	22,6
60	Бромбензол	0,8914	-9,5	-12,1	11,8	23,6
61	Иодбензол	0,9746	-13,2	-14,7	10,6	26,0
62	1,2-дихлорбензол	0,9612	-12,3	-14,8	12,2	26,9
63	Тетраэтилолово	1,6067	-4,2	-16,1	27,1	37,3

Для всех рассмотренных соединений $\Delta_{2,3}G$ имеет положительный знак. Легко заметить, что значения энергии Гиббса гидрофобного эффекта возрастают с увеличением размера молекулы. Между $\Delta_{2,3}G^A$ и V_x^A имеется линейная корреляция:

$$\Delta_{2,3}G^A = 22,47 V_x^A + 3,27; \quad (9)$$

$$n = 63, r^2 = 0,9827, \sigma = 1,09 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Эта линейная зависимость охватывает молекулы с разной структурой и свойствами, с линейными и разветвленными углеводородными цепями, двойными и тройными связями, конденсированными ароматическими кольцами и атомами галогенов. Она может сохраняться и для более крупных молекул, чем рассмотренные нами. Рассчитанная на основе имеющейся в литературе оценки растворимости фуллерена C_{60} в воде энергия Гиббса гидрофобного эффекта составляет $92,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, в то время как по корреляции (9) для молекулы такого объема получаем

91.4 кДж·моль⁻¹. Однако нам известны и некоторые исключения, которые, впрочем, не противоречат найденной закономерности. На линейной зависимости энергии Гиббса гидратации линейных алканов от числа атомов углерода в молекуле n при $n=11-12$ наблюдается излом, в то время как для сольватации в других растворителях такая зависимость остается линейной и при $n>12$. Понижение энергии Гиббса гидратации связано с конформационными изменениями длинных углеводородных цепочек в воде. Энергии Гиббса гидрофобного эффекта таких углеводородов, вычисленные с помощью уравнений (4) и (7), тоже будут отклоняться от прямой.

Энергия Гиббса специфических взаимодействий с водой. Наличие зависимости, которой подчиняются соединения разного элементного состава, с разным размером и строением молекулы, относящиеся к различным классам веществ, дает возможность сделать предположение о том, что она имеет универсальный характер и справедлива для многих других молекул, в частности, образующих водородные связи с водой. В таком случае энергию Гиббса гидратации незакомплексованной формы этих соединений, т.е. $\Delta_{\text{гидр(несн)}}G^A + \Delta_{\text{з.з.}}G^A$, можно рассчитывать с помощью уравнений (4) и (9), что дает возможность определять энергию Гиббса специфических взаимодействий растворенных веществ с водой (см. уравнение (8)).

Мы определили величины $\Delta_{\text{вз(сн)}}G^{A/H_2O}$ для ряда органических соединений, содержащих основные типы протоноакцепторных функциональных групп, а также типичных протонодоноров – спиртов и фенолов. При этом, чтобы расширить круг изучаемых соединений за счет литературных данных, для расчета $\Delta_{\text{гидр(несн)}}G^A$ использовались как уравнение (4), где в качестве стандартного растворителя использовались ДМСО и бензол, так и уравнение (5). Результаты расчетов для различных протоноакцепторов показаны на рисунке 3, где сопоставлены значения разности $\Delta_{\text{гидр}}G^A - \Delta_{\text{гидр(несн)}}G^A$, равной сумме $\Delta_{\text{з.з.}}G^A + \Delta_{\text{вз(сн)}}G^{A/H_2O}$, и характеристические молекулярные объемы веществ V_x^A . В этом случае отклонение точки от прямой, соответствующей уравнению (9), равно $\Delta_{\text{вз(сн)}}G^{A/H_2O}$.

Для всех соединений значения $\Delta_{\text{вз(сн)}}G^{A/H_2O}$ отрицательны, что соответствует критерию самопроизвольности процесса водородного связывания. В рамках рядов соединений с одинаковым функциональным заместителем получены близкие значения $\Delta_{\text{вз(сн)}}G^{A/H_2O}$. На рисунке 3 можно видеть, что прямые, образуемые точками данных для соединений одного класса, обозначенными одинаковыми символами (кетонов, аминов, сложных эфиров), и прямая, описываемая уравнением (9), практически параллельны.

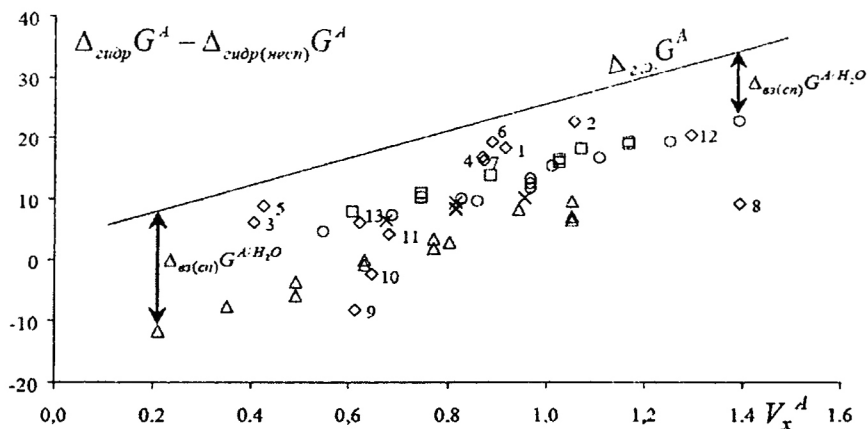


Рисунок 3. Энергия Гиббса специфических взаимодействий различных органических соединений в водном растворе. Одинаковыми значками обозначены соединения одного класса: кетоны (○), амины (Δ), сложные эфиры (□), пиридины (×). Прямая линия соответствует уравнению (9). Цифрами обозначены: 1 - анизол, 2 - фенол, 3 - ацетонитрил, 4 - бензонитрил, 5 - нитрометан, 6 - нитробензол, 7 - бензальдегид, 8 - триэтилфосфат, 9 - ДМСО, 10 - ДМФА, 11 - 1,4-диоксан, 12 - дибутиловый эфир, 13 - тетрагидрофуран.

Значения $\Delta_{ср(сн)} G^{A/H_2O}$ различных алифатических кетонов лежат в интервале $(-11,5 \pm 1,5)$ кДж·моль⁻¹, алифатических аминов – в интервале $(-18,8 \pm 2)$ кДж·моль⁻¹, алифатических сложных эфиров – в интервале $(-10,0 \pm 1)$ кДж·моль⁻¹. Молекулы, содержащие ароматическое кольцо, которое не участвует непосредственно в образовании водородной связи (бензонитрил, нитробензол, ацетофенон, метилбензоат), имеют примерно те же значения $\Delta_{ср(сн)} G^{A/H_2O}$, что и производные алканов с соответствующей функцией (ацетонитрил, нитрометан, ацетон, метилацетат). Отметим, что величины энергий Гиббса водородных связей для комплексов состава 1:1 $\Delta_{HB} G^{A...HX}$ внутри этих рядов соединений (с одним и тем же протонодонором HX) тоже оказываются близкими друг к другу. Такой результат можно считать подтверждением правильности использованной схемы расчета.

В то же время, сравнение значений $\Delta_{ср(сн)} G^{A/H_2O}$ и $\Delta_{HB} G^{A...H_2O}$ для одного и того же A между собой показывает, что энергии Гиббса специфических взаимодействий в водном растворе всегда оказываются ниже, чем в эквимольных комплексах в инертной среде. Это означает наличие кооперативного эффекта, приводящего к упрочнению связей с ассоциатами воды. Обнаружено, что величина этого эффекта зависит от структуры растворенной молекулы. Так, разность $\Delta_{HB} G^{A...H_2O} - \Delta_{ср(сн)} G^{A/H_2O}$ у аминов составляет около 10 кДж·моль⁻¹, а у пиридинов лишь 3-5 кДж·моль⁻¹. Это означает, что основность при образовании кооперативных

водородных связей не может описываться параметрами основности для некооперативных связей.

Расчет энергий Гиббса специфических взаимодействий линейных насыщенных спиртов ROH в воде показывает, что величина $\Delta_{\text{вз}} G^{\text{ROH/H}_2\text{O}}$ (равная примерно – 18,0 кДж·моль⁻¹ для спиртов от метанола до гептанола) значительно превышает энергии Гиббса самоассоциации этих спиртов (равные -11 ± 2 кДж·моль⁻¹), т.е. кооперативные эффекты при связывании с ассоциатами воды выражены намного сильнее, чем при связывании с ассоциатами спирта.

Энергии Гиббса сольвофобного эффекта в спиртах. Применяя аналогичную схему для расчета энергии Гиббса сольвофобного эффекта в алифатических спиртах, было обнаружено, что значения $\Delta_{\text{с.л.}} G^A$ неполярных соединений также подчиняются линейным зависимостям от V_x^A , однако эти значения и, соответственно, угловой коэффициент зависимости значительно ниже, чем для водных растворов, и убывают от метанола к октанолу. Это также позволило рассчитать, в частности, энергии Гиббса самоассоциации спиртов и доли свободной от водородных связей формы молекул в жидком спирте. Результаты расчетов согласуются с данными других авторов.

Энтальпия и энтропия гидрофобного эффекта. Аналогичный подход, основанный на использовании предложенного ранее уравнения для расчета энтальпии неспецифической сольватации, был применен с целью определения энтальпии гидрофобного эффекта. Для величин $\Delta_{\text{с.л.}} H^A$ не наблюдается единообразной зависимости от молекулярного объема. Гидрофобный эффект у инертных газов и алканов оказывается экзотермичен, а у ароматических соединений, напротив, эндотермичен. При этом энтальпия гидрофобного эффекта алканов и инертных газов мало зависит от размера молекулы, а в случае ароматических соединений – сильно увеличивается с ростом размера молекулы. Как следствие, величины энтропий гидрофобного эффекта тоже зависят от наличия в молекуле ароматического кольца, при этом они всегда имеют отрицательную величину. Были также оценены энтальпии гидрофобного эффекта ряда спиртов. Величины $\Delta_{\text{с.л.}} H^A$ линейных насыщенных спиртов от пропанола до октанола лежат в интервале -10 ± 1 кДж·моль⁻¹ и близки к значениям $\Delta_{\text{с.л.}} H^A$ алканов, которые для алканов от пропана до октана лежат в пределах $-10,8 \pm 1,5$ кДж·моль⁻¹.

Гидрофобный эффект: сопоставление и интерпретация основных результатов. Согласно нашему определению, термодинамические функции гидрофобного эффекта представляет собой разности соответствующих термодинамических функций сольватации в воде и в (гипотетическом) неассоциированном растворителе, обладающем тем же параметром неспецифических взаимодействий, что и вода. Обнаружено, что такая разность энергий Гиббса подчиняется линейной зависимости от характеристического молекулярного объема. Этот результат имеет смысл сравнить с результатами модельного рассмотрения образования полостей, чтобы выяснить, являются ли отличия в поведении воды

следствием так называемого эффекта исключенного объема, т.е. аномально высоких значений энергии Гиббса образования полости в воде.

В рамках нашего подхода может быть получено выражение для разности энергий Гиббса образования полости одинакового размера в двух растворителях. В предположении, что энергия Гиббса гидрофобного эффекта есть дополнительная энергия образования полости в воде, мы сравнили результаты нашего подхода с литературными значениями, полученными методами МК-моделирования (с использованием моделей воды SPC/E, TIP4P), а также с результатом применения теории масштабных частиц (рисунок 5).

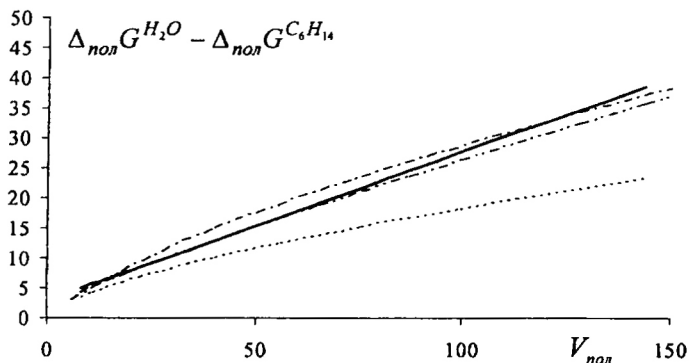


Рисунок 5. Зависимости разности энергий Гиббса образования полостей (кДж·моль⁻¹) в воде и гексане, рассчитанных по результатам настоящей работы (—), ТМЧ (---) и МК-моделирования по данным работ Пратта и др. (-·-) и Григорьева и др. (····), от объема полости $V_{пол}$ (Å³).

С учетом значительных погрешностей симуляционных методов и погрешностей, возникающих при пересчете параметров размеров частиц, используемых в разных методах, можно сказать, что результаты теоретических расчетов соответствует полученным нами результатам, а ТМЧ оказывается слишком грубым приближением реальных растворов. Гидрофобный эффект, по-видимому, является следствием эффекта исключенного объема. Универсальность полученной нами зависимости для молекул любой формы согласуется с результатами расчета (Grigoriev et al., J.Phys.Chem.B, 2007, 111, 13748) энергий образования полостей для различных неферических молекул, которые подчиняются той же линейной зависимости от объема, что и сферические полости.

Таким образом, аномалии значений энергий Гиббса сольватации в воде связаны с аномально высокими энергиями Гиббса образования полости. В настоящей работе продемонстрировано, что схожие с гидрофобным сольвофобные эффекты проявляются во многих ассоциированных жидкостях. В растворителях, способных к образованию пространственной сетки водородных связей (многоатомные спирты, амиды), эти эффекты ярко выражены. В одноатомных спиртах они проявляются значительно слабее, но тоже весьма характерны. Связь положительных отклонений энергий Гиббса сольватации с самоассоциацией растворителей очевидна, хотя

вероятно, что самоассоциация влияет на энергии Гиббса опосредованно, через понижение мольного объема жидкости.

На качественном уровне сольвофобные эффекты можно интерпретировать как термодинамически более выгодные взаимодействия между молекулами растворителя, чем между молекулами растворителя и растворенного вещества. Энергии Гиббса межмолекулярных взаимодействий растворенных веществ с водой описываются теми же зависимостями, что и в других растворителях. Однако эти взаимодействия могут приводить к дополнительной реорганизации сетки водородных связей, которые не оказывают заметного влияния на значения энергий Гиббса вследствие энтальпийно-энтропийной компенсации. Вероятно, что такой процесс является причиной совершенно иного поведения энтальпий гидрофобного эффекта, значения которых чувствительны к структуре растворенной молекулы, особенно при введении в нее ароматического кольца.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Предложены новые эмпирические уравнения, позволяющие рассчитывать энергии Гиббса сольватации в системах без специфических взаимодействий (водородных связей) между компонентами. Для тестового набора из более чем 1000 различных систем среднеквадратичное отклонение расчетных значений от экспериментальных составляет около $1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

2. На основе выведенных уравнений предложен универсальный метод, дающий возможность рассчитывать энергию Гиббса водородного связывания с растворителем вне зависимости от стехиометрии и числа образующихся комплексов.

3. Определены энергии Гиббса образования водородных связей ряда протонодоноров в протоноакцепторных растворителях. Показано, что неспецифические взаимодействия с растворителем оказывают лишь небольшое влияние на величину энергии Гиббса водородной связи.

4. Предложен новый подход к термодинамическому анализу величин энергий Гиббса гидратации неэлектролитов. Обнаружено, что отличия значений энергий Гиббса гидратации от энергий Гиббса сольватации в неводных растворителях можно выразить в виде дополнительного аддитивного вклада в энергию Гиббса гидратации, величина которого линейно зависит от характеристического молекулярного объема растворенного вещества. Эта зависимость выполняется для большого числа малополярных веществ, отличающихся друг от друга по своей структуре и свойствам, в том числе по атомному составу, наличию определенных функциональных групп, объему молекулы, разветвленности углеродного скелета. Анализ энтальпий гидратации дает резко отличающийся результат: гидрофобный эффект оказывает отличающееся даже по знаку влияние на величину энтальпии гидратации ароматических и алифатических соединений.

5. Определены энергии Гиббса специфических взаимодействий ряда органических соединений в водных растворах, рассмотрена зависимость этих величин от структуры соединения. Обнаружено, что для комплексов с ассоциатами воды, образующихся в водных растворах, наблюдаются значительные кооперативные эффекты, приводящие к изменениям энергий Гиббса водородной связи по сравнению с комплексами состава 1:1 в сторону упрочнения. Величина этих изменений также зависит от природы растворенного соединения.

6. Показано, что величина вклада сольвофобных эффектов в энергии Гиббса сольватации для ряда ассоциированных растворителей также подчиняется линейным зависимостям от характеристического молекулярного объема растворенного соединения.

7. Путем сопоставления результатов термодинамического анализа с результатами изучения гидрофобного эффекта методами численного моделирования показано, что величины энергий Гиббса гидрофобного эффекта, определенные на основе термодинамических данных, соответствуют избыточным энергиям Гиббса образования полости в воде по сравнению с обычными растворителями.

Основное содержание работы изложено в публикациях:

Статьи:

1. Sedov I.A., Solomonov B.N. A method to determine the Gibbs energy of specific interactions in solutions. Hydrogen bonding of proton donating solutes in basic solvents. // *Fluid Phase Equilibria*. 2009. V. 276. P. 108-115.
2. Solomonov B.N., Sedov I.A., Akhmediyarov A.A. Gibbs energy of cooperative hydrogen-bonding interactions in aqueous solutions of amines and pyridines. // *J. Phys. Org. Chem.* 2009. DOI: 10.1002/poc.1566
3. Solomonov B.N., Sedov I.A. The hydrophobic effect Gibbs energy. // *J. Mol. Liq.* 2008. V. 139. P. 89-97.
4. Седов И.А., Соломонов Б.Н. Метод расчета энергии Гиббса неспецифической сольватации. // *Журн. физ. химии*. 2008. Т. 82. С. 817-822.
5. Соломонов Б.Н., Седов И.А. Метод расчета энергий Гиббса гидрофобного эффекта и специфического взаимодействия неэлектролитов в водных растворах. // *Журн. физ. химии*. 2008. Т. 82. С. 1259-1263.
6. Solomonov B. N., Sedov I.A. Quantitative description of the hydrophobic effect: the enthalpic contribution. // *J. Phys. Chem. B*. 2006. V. 110. P. 9298-9303.
7. Соломонов Б.Н., Седов И.А., Варфоломеев М.А. Метод расчета энтальпии гидрофобного эффекта. // *Журн. физ. химии*. 2006. Т. 80. С. 763-766.

Тезисы докладов на конференциях:

8. Solomonov B.N., Sedov I.A. A new approach to the analysis of thermodynamics of hydration. // XVII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia. Abstracts. Kazan, Russia, 29 June – 3 July 2009. V. 1. P. 108.
9. Sedov I.A., Solomonov B.N. Quantification of the energies of solvophobic effect and solute-solvent hydrogen bonds in associated solvents. // XVIII International Conference "Horizons in Hydrogen Bond Research". Paris, France, 14-18 September 2009.
10. Solomonov B.N., Sedov I.A. A novel approach to determine the thermodynamic functions of the hydrophobic effect and cooperative hydrogen bonding of a solute with water. // 20th International conference on chemical thermodynamics: book of abstracts. Warsaw, Poland, 2008. P. 126.
11. Sedov I.A., Varfolomeev M.A., Solomonov B.N. Thermodynamic functions of solute-solvent hydrogen bonding in infinitely diluted solutions of non-electrolytes. // 20th International conference on chemical thermodynamics: book of abstracts. Warsaw, Poland, 2008. P. 302.
12. Седов И.А. Метод расчета энергии Гиббса сольватации неэлектролитов. // Сборник материалов республиканского конкурса научных работ студентов и аспирантов на соискание премии им. Н.И. Лобачевского. Казань, 2008. С. 400.
13. Sedov I.A., Solomonov B.N. Gibbs energy of hydrogen-bonding complexation of proton donating solutes with basic solvents. // Research Workshop "Molecular self-organization in micro-, nano, and macro dimensions: from molecules to water, to nanoparticles, DNA and proteins": book of abstracts. Kiev, Ukraine, 2008. P. 98.

14. Solomonov B.N., Sedov I.A. The specific interactions and the hydrophobic effect in aqueous solutions of proton accepting solutes. // Research Workshop "Molecular self-organization in micro-, nano, and macro dimensions: from molecules to water, to nanoparticles, DNA and proteins": book of abstracts. Kiev, Ukraine, 2008. P. 189.
15. Solomonov B.N., Sedov I.A. The hydrophobic effect and cooperative hydrogen bonding of organic nonelectrolytes in aqueous solutions. // XVII International Conference "Horizons in Hydrogen Bond Research". Books of Abstracts. Saint Petersburg, Russia, 1–8 September 2007. P. 163.
16. Sedov I.A., Solomonov B.N. Determining the Gibbs energies of solute–solvent hydrogen bonding in infinitely diluted solutions of nonelectrolytes using a novel empirical method. // XVII International Conference "Horizons in Hydrogen Bond Research". Books of Abstracts. Saint Petersburg, Russia, 1–8 September 2007. P. 102.
17. Sedov I.A., Solomonov B.N. A method to calculate the nonspecific solvation Gibbs energy. // XVI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia. Book of abstracts. Suzdal, Russia, 1–6 July 2007. V. 2. P. 647.
18. Solomonov B.N., Sedov I.A. General principles of experimental determination of the hydrophobic effect thermodynamic functions. // XVI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia. Book of abstracts. Suzdal, Russia, 1–6 July 2007. V. 2. P. 545.
19. Седов И.А. Термодинамика сольватации и гидратации неэлектролитов. Анализ термодинамических функций гидратации. // Итоговая научно-образовательная конференция студентов КГУ 2007 года. Сборник статей. С. 87.
20. Solomonov B.N., Sedov I.A. A New Method to Estimate the Hydrophobic Effect Enthalpy. // 19th IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics. Abstract book. USA, Boulder, Colorado, July 30 – August 4, 2006.
21. Соломонов Б.Н., Седов И.А. Количественная характеристика гидрофобного эффекта. // XIII Симпозиум по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул. Тезисы докладов. Санкт-Петербург, 19-23 июня 2006 г. С. 113.
22. Седов И.А. Новый метод определения энтальпии гидрофобного эффекта. // XVI Менделеевская конференция молодых ученых. Тезисы докладов. Уфа, 24–28 апреля 2006 г. С. 114.
23. Седов И.А., Соломонов Б.Н. Новый метод определения энтальпии гидрофобного эффекта. // Тезисы XV международной конференции по химической термодинамике в России. Москва, 27 июня – 2 июля 2005 г. С. 225.

*Отпечатано в ООО «Печатный двор».
г. Казань, ул. Журналистов, 1/16, оф.207
Тел: 272-74-59, 541-76-41, 541-76-51.
Лицензия ПД №7-0215 от 01.11.2001 г.
Выдана Поволжским межрегиональным
территориальным управлением МИТР РФ.
Подписано в печать 29.10.2009 г. Усл. п.л 1,4
Заказ № К-6781. Тираж 120 экз. Формат 60х84 1/16.
Бумага офсетная. Печать - ризография.*